

Artículo No. 07. No. 12, Vol. VI, Año 6, 2019. Revista de divulgación y tecnología de la Red Internacional de Investigadores de Ingeniería Industrial <REDI4>

DISEÑO PRELIMINAR DE UNA CELDA COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO

PRELIMINARY DESIGN OF A HYDROGEN FUEL CELL

Reyes Pineda Henry¹, Cardona Leidy Carolina², César Luna Julio³

¹Facultad de Ciencias Agroindustriales, grupo de investigación en Ciencias Ambientales, Universidad del Quindío, Armenia. Carrera 14 calle 12 N. Correo: hreyes@uniquindio.edu.co

²Facultad de Ciencias Humanas y Bellas Artes, grupo de investigación en Ciencias Ambientales, Universidad del Quindío, Armenia. Correo: lcardona@uniquindio.edu.co

³Facultad de Ciencias Agroindustriales, grupo de investigación en Ciencias Ambientales, Universidad del Quindío, Armenia. Correo: jluna@uniquindio.edu.co

Resumen: Mediante el diseño y estudio realizado a una celda combustible de hidrógeno se pudo comparar su funcionamiento con y sin membrana Nafion 117, bajo diferentes condiciones de operación, las cuales permitieron analizar el avance de la reacción con el tiempo del Grado de Conversión, el Rendimiento Eléctrico, la productividad específica, y el Consumo Energético Específico. Los parámetros que se obtienen a partir de estas comparaciones son utilizadas para evaluar el funcionamiento preliminar y sus potenciales aplicaciones industriales, como alternativa energética amigable con el medio ambiente. Por otra parte se realiza la evaluación económica del equipo y se compara con otros equipos similares.

Palabras Clave: Celda combustible, Nafion 117, Rendimiento eléctrico.

Abstract: By means of the design and study carried out on a hydrogen fuel cell, it was possible to compare its operation with and without Nafion 117 membrane, under different operating conditions, which allowed to analyze the progress of the reaction with the time of the Conversion Degree, the Electric Performance, specific productivity, and Specific Energy Consumption. The parameters obtained from these comparisons are used to evaluate the preliminary operation and its potential industrial applications, as a friendly energy alternative with the environment. On the other hand, the economic evaluation of the equipment is carried out and compared with other similar equipment.

Key Words: Fuel cell, Nafion 117, Electric performance.

Resumo. Por meio do projeto e estudo realizado em uma célula a combustível de hidrogênio, foi possível comparar sua operação com e sem membrana Nafion 117, sob diferentes condições de operação, o que permitiu analisar o andamento da reação com o tempo do Grau de Conversão, produtividade específica e consumo específico de energia. Os parâmetros obtidos a partir dessas comparações são utilizados para avaliar a operação preliminar e suas possíveis aplicações

industriais, como alternativa ambientalmente correta ao meio ambiente. Por outro lado, a avaliação econômica do equipamento é realizada e comparada com outros equipamentos similares.

Palavras-chave: Célula de combustível, Nafion 117, desempenho elétrico.

INTRODUCCIÓN

Los parámetros claves en el control de una celda combustible son el potencial de electrodo de trabajo y la distribución de corriente, los cuales dependen de muchos factores, entre los que cabe destacar: la transferencia de materia, las condiciones hidrodinámicas y el voltaje total de la celda. Sin embargo, muchas veces es imposible monitorizar estos parámetros principales y hay que recurrir a la medida de otros parámetros como: la intensidad total, (el potencial de electrodo) y el voltaje total de la celda. Así en el control de una celda combustible de hidrógeno (o la operación de una celda PEM) se puede llevar a cabo mediante el control de una de estas tres variables: potencial de electrodo, voltaje total o intensidad total, Reyes (2007) y Bazan (2004). En este trabajo de investigación, se muestra el desarrollo y análisis para el diseño preliminar de una celda combustible de hidrógeno, utilizando Membranas Nafion 117, operando tanto a potencial como a intensidad constante, así como la evaluación económica del mismo.

Marco teórico

Las membranas de intercambio iónico separan los iones de un electrolito teniendo en cuenta su polaridad y carga eléctrica, Mandich (1997), Pérez-Herranz (1997) y Reyes (2010). Existen algunas desventajas asociadas con el uso de membranas poliméricas como separadores en reactores electroquímicos y celdas combustibles de hidrógeno. El principal inconveniente es que la estabilidad química y térmica de las membranas poliméricas no es siempre la adecuada, especialmente en medios fuertemente ácidos. Otro problema habitual que afecta a la durabilidad de las membranas de intercambio iónico es el “fouling” (ensuciamiento), García-Gabaldón (2005) y Ponce de León (2006). Este fenómeno se debe a la presencia de moléculas orgánicas voluminosas, como impurezas, que se introducen en la matriz del separador causando un aumento de su resistencia y una disminución en su selectividad. Es por ello que lo más adecuado en este tipo de celdas es utilizar otro tipo de membrana, especialmente la Nafion 117, Don Yang (2010) y Boudghene (2002).

a. **Celda combustible de hidrógeno:** Es un dispositivo electroquímico cuyo concepto es similar al de una batería. Consiste en la producción de electricidad mediante el uso de químicos, que usualmente son hidrógeno y oxígeno, donde el hidrógeno actúa como elemento combustible, y el oxígeno es obtenido directamente del aire. También pueden ser usados otros tipos de combustibles que contengan hidrógeno en su molécula, tales como el gas metano, metanol, etanol, gasolina o diesel entre otros. Debido a que la generación de energía eléctrica es directa, la eficiencia que

Artículo No. 07. No. 12, Vol. VI, Año 6, 2019. Revista de divulgación y tecnología de la Red Internacional de Investigadores de Ingeniería Industrial <REDI4>

alcanza una celda de combustible puede ser muy elevada, además al no tener partes en movimiento son muy silenciosas. Sumado a todo esto hay que agregar que la celda de combustible no usa la combustión como mecanismo de generación de energía, lo que la hace prácticamente libre de contaminación. Mejía y Acevedo (2013).

Método de operación en celdas combustibles de hidrógeno:

Modo galvanostático (Intensidad constante): Trabajar a intensidad total constante en un proceso electroquímico equivale a fijar la velocidad total de reacción de proceso. Para muchos reactores electroquímicos a escala industrial esta es la forma de trabajo más útil tanto del punto de vista teórico como práctico. Dado que el potencial del electrodo de trabajo normalmente no se puede controlar, una alternativa consiste en controlar la intensidad de corriente aplicada y la transferencia de materia, que depende de la concentración y de las condiciones hidrodinámicas, Bazan (2004).

Modo potencioestático (Potencial constante): Una alternativa de trabajo diferente a la anterior, consiste en controlar el voltaje total de la celda combustible, U_c . Procesos típicos en los que se utiliza esta forma de trabajo son las empresas de generación de hidrógeno para la industria automotriz.

Si se considera un reactor electroquímico de compartimentos separados, el voltaje de la celda combustible de hidrógeno, U_c está formado por cuatro contribuciones

$$U_c = E_{eq} + \eta_a + |\eta_c| + \sum IR \quad (1)$$

El primer término, E_{eq} , es la diferencia de los potenciales de equilibrio del ánodo y del cátodo y viene determinada por la ecuación de Nerst. y η_a y η_c corresponden a las sobretensiones del ánodo y del cátodo respectivamente. La sobretensión se define como la diferencia entre el potencial de electrodo y el potencial de equilibrio y depende de una forma compleja de la densidad de corriente según las reacciones electroquímicas que tienen lugar. El último término, representa las caídas óhmicas de potencial el cual está dado como:

$$\sum IR = IR_{\text{circuito}} + IR_{\text{ánodo}} + IR_{\text{cátodo}} + IR_{\text{separador}} \quad (2)$$

y se debe: a la resistencia del electrolito, al paso de la corriente eléctrica, a la resistencia del separador y a la resistencia de las conexiones entre la fuente de alimentación y los electrodos.

Grado de conversión, X: Se define como el cociente entre los moles de reactivo reaccionados y los moles iniciales del mismo, (con respecto al hidrógeno):

Artículo No. 07. No. 12, Vol. VI, Año 6, 2019. Revista de divulgación y tecnología de la Red Internacional de Investigadores de Ingeniería Industrial <REDI4>

$$X(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (3)$$

Donde, C_0 es la concentración inicial de reactivo; $C(t)$ es la concentración del mismo en un instante de tiempo determinado.

Para una celda combustible de hidrógeno PEM, operando en condiciones de máxima velocidad de reacción, es decir a un potencial tal que la densidad de corriente sea igual o superior que la densidad de corriente límite, la conversión de la especie reaccionante aumenta de forma exponencial con el tiempo y depende del coeficiente de transferencia de materia, k , y de la superficie específica del electrodo, a_e , según la expresión:

$$X(t) = 1 - \exp(-k \cdot a_e \cdot t) \quad (4)$$

Donde, $k \cdot a_e$ es el coeficiente de transferencia de materia; a_e la superficie específica del electrodo.

Rendimiento Eléctrico o rendimiento farádico, ϕ : Representa el cociente entre la carga eléctrica teórica necesaria para que reaccione el compuesto de interés y la carga total realmente aplicada:

$$\phi(t) = \frac{nF[C_0 - C(t)] \cdot V}{\int_0^t I(t) dt} \cdot 100 \quad (\%) \quad (5)$$

Donde, n es el número de electrones que intervienen en el proceso; V es el volumen de la celda (1.3 L); F constante de Faraday.

Productividad Específica: Se define como la masa de producto obtenida (hidrógeno) por unidad de tiempo y por unidad de volumen. Este parámetro está relacionado con la inversión necesaria para conseguir una determinada producción:

$$\eta(t) = \frac{M[C_0 - C(t)]}{t} \quad (g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}) \quad (6)$$

Donde, M es la masa molar del hidrógeno.

METODOLOGÍA

Para evaluar el comportamiento de la celda combustible de hidrógeno (PEM), se utilizaron cuatro electrodos de acero, previamente activados en ácido sulfúrico 1 M y una membrana Nafion 117; se

Artículo No. 07. No. 12, Vol. VI, Año 6, 2019. Revista de divulgación y tecnología de la Red Internacional de Investigadores de Ingeniería Industrial <REDI4>

determinó el grado de conversión X, el rendimiento eléctrico, la productividad específica y el Consumo Energético Específico, Es, Mandich (1997) y Liud (2006).

Para este tipo de procesos, en donde reacciona el agua para generar hidrógeno, mediante una electrólisis, se trabajó mediante técnica potencioestática (Potencial constante) y galvanostática (Intensidad constante); donde se realizó una curva de Densidad de corriente para determinar los parámetros de potencial e intensidad seleccionados, los cuales se encuentran dentro del rango recomendado por la Ingeniería Electroquímica, Pérez-Herranz (1997).

Para la electrólisis se utilizaron diferentes geometrías de la celda combustible, siendo la forma cilíndrica, mostrada en la Figura 1, la más adecuada, por su fácil manipulación y adaptabilidad.



Figura 1. Celda Combustible con Membrana Nafion 117

Se empleó agua desionizada, a la cual se le adicionaron 0,2 g de KOH como catalizador, Reyes (2007). El volumen total de la celda es de 1.3 L, observándose que durante el proceso se gastaron entre 8 y 10 ml.

Antes de comenzar las ensayos en la celda combustible, los ánodos de acero deben ser activados, lo cual se logra sumergiéndolos en una solución de H₂SO₄ 1 M durante 72 horas con el fin de obtener una película de óxidos de plomo y estaño, fundamentalmente PbO₂ sobre la superficie del electrodo, que son buenos conductores de la corriente eléctrica y protegen al electrodo de la corrosión, Reyes y Pérez (2010).

En la figura 2 se observa el electrodo de acero empleado en la celda combustible.

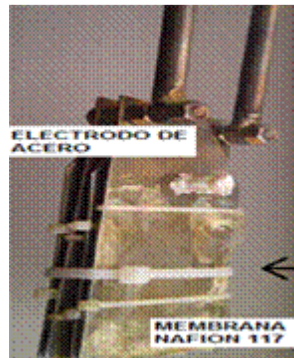


Figura 2. Electrodo de acero y membrana Nafion 117

El ánodo de acero tiene un área aproximada de 7,9 cm² y el cátodo está conformado por cuatro placas cuadradas de acero cada una con un área aproximada de 7.9 cm². Posteriormente éste cátodo es recubierto con la membrana Nafion 117 con área de 4 cm².

Los electrodos se conectan a una fuente de alimentación, se llevaron a cabo ensayos a diferencia de potencial constante de 3,5 y 7,0 V y a intensidad constante de 1,5 y 3,0 A. Cuando se trabaja a diferencia de potencial constante se sigue la evolución de la intensidad con el tiempo, utilizando un amperímetro, mientras que cuando se trabaja a intensidad constante se sigue la evolución de la diferencia de potencial con el tiempo; cada quince minutos se toman muestras para determinar la variación de la concentración y el cambio en el volumen del agua en la celda combustible.

RESULTADOS

La Figura 3 muestra la evolución de la densidad de corriente para la celda combustible de hidrógeno sin la membrana Nafion 117 operando a los potenciales de trabajo de 3,5 y 7,0.

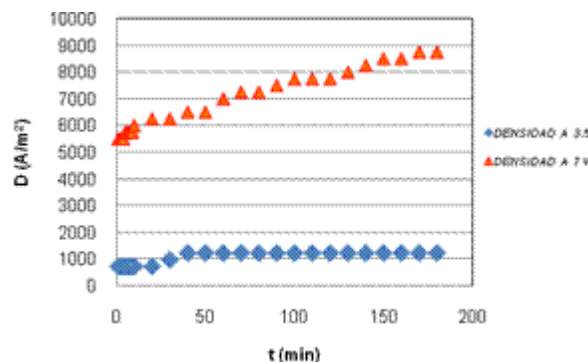


Figura 3. Curva de densidad de corriente sin membrana Nafion 117

Artículo No. 07. No. 12, Vol. VI, Año 6, 2019. Revista de divulgación y tecnología de la Red Internacional de Investigadores de Ingeniería Industrial <REDI4>

El aumento inicial de la intensidad con el tiempo se debe a la activación de la superficie de los electrodos de acero que están recubiertos de una capa de óxido conductor de la corriente eléctrica producto de la etapa de tratamiento, Reyes y Pérez (2010). Una vez el electrodo se ha activado, cuando se opera a 3,5 V, la intensidad permanece prácticamente constante, debido a que para este voltaje de trabajo, la oxidación del agua es más lenta que a 7,0 V. Sin embargo cuando se trabaja a potencial de trabajo de 7,0 V, el agua se oxida más rápidamente, pudiendo llegar a agotarse, lo cual puede hacer que aparezcan sobretensiones de concentración que serían las responsables de que la intensidad permanezca constante con el tiempo para el menor voltaje de trabajo. En ambos casos cabe esperar que la resistencia de los distintos componentes de la celda combustible permanezca constante debido a la conductividad de la solución como consecuencia del exceso de KOH (catalizador) presente.

Por lo anterior, se seleccionó como potencial de operación 3,5 V utilizando la celda combustible de hidrógeno con y sin membrana Nafion 117, ya que presenta densidades de corriente más bajas y son las recomendadas en este tipo de procesos.

En la Figura 4 se presentan la evolución del grado de conversión con el tiempo para la celda con y sin membrana. Se observa un comportamiento exponencial y puede comprobarse cómo en todo momento el grado de conversión alcanzado para la celda combustible de hidrógeno que contiene la membrana Nafion 117 es mayor que el alcanzado en la celda que no contiene la membrana, debido a que la intensidad total y por tanto la velocidad de reacción es mayor para la celda combustible que contiene la membrana.

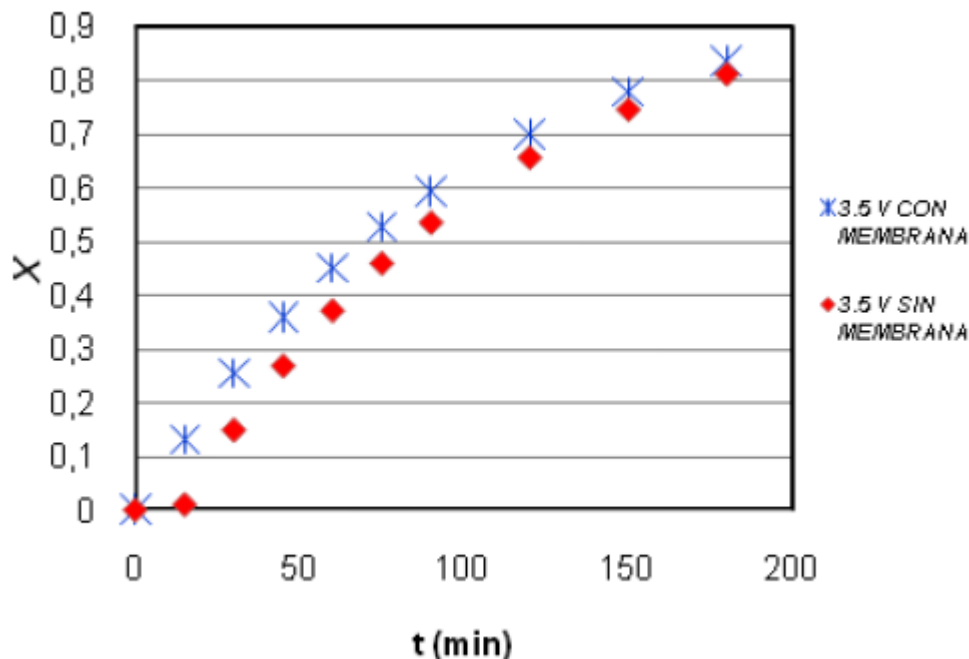


Figura 4. Evolución del grado de conversión frente al tiempo.

Artículo No. 07. No. 12, Vol. VI, Año 6, 2019. Revista de divulgación y tecnología de la Red Internacional de Investigadores de Ingeniería Industrial <REDI4>

En la Figura 5, se muestra la evolución de la energía específica consumida para los dos tipos de celdas combustibles. En los dos casos, la energía consumida disminuye, observándose que la celda combustible que no presenta membrana, al inicio presenta un elevado consumo de energía. Posteriormente, en ambos casos permanece constante debido a que la intensidad se mantiene constante y la velocidad de recuperación de hidrógeno también. Se consigue mayor recuperación de hidrógeno con la celda combustible que presenta la membrana Nafion 117. Además la energía consumida es mayor en todo momento para la celda combustible que no presenta la membrana, ya que el hidrógeno se recupera a mayor velocidad.

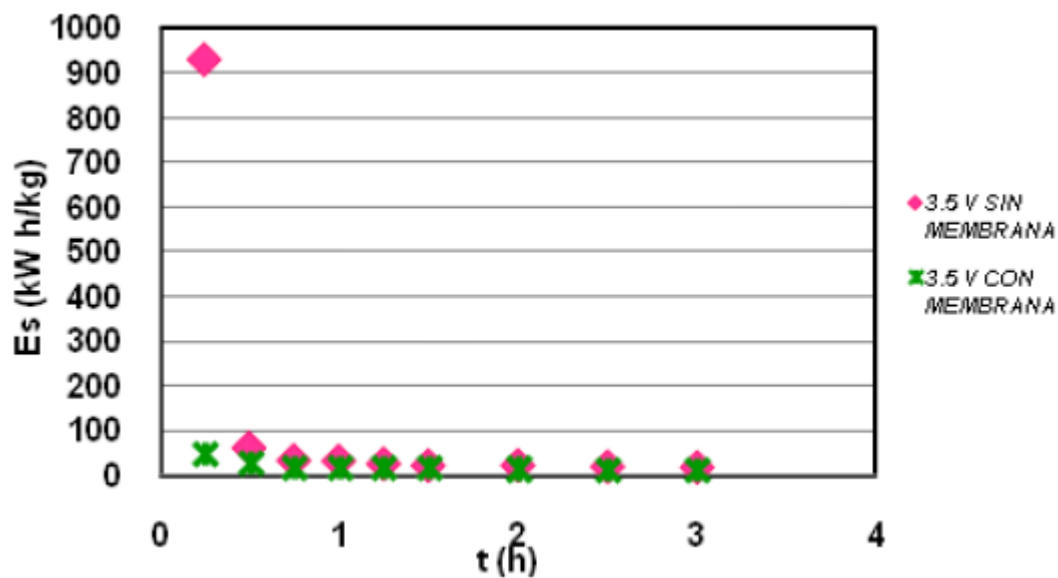


Figura 5. Evolución de la Energía específica consumida con el tiempo

Con base en los resultados obtenidos y análisis comparativo, se llevó a cabo una evaluación económica para el diseño de la celda combustible de hidrógeno, la cual se muestra en la tabla 1.

Artículo No. 07. No. 12, Vol. VI, Año 6, 2019. Revista de divulgación y tecnología de la Red Internacional de Investigadores de Ingeniería Industrial <REDI4>

Tabla 1. Evaluación económica de la celda combustible de hidrógeno

Datos generales	Europa y USA	Celda UQ
Diseño celda	Fibra de Carbono	PVC, Acrílico
Membrana PEM	US\$ 25/m ²	US \$ 4.5 (US\$0.25 Cm ²)
Rendimiento	65%	88 %
Consumo	55-70 KWh	0.1 KWh/Kg H ₂
Consumo por cada 100 Km	1 Kg H ₂	12,9 ml H ₂ O
Hidrógeno	Inyecta el H ₂	Electrolisis
	8 euros /Kg	Produce H ₂
Vida útil	10 años	10 años
Costos de instalación	US\$ 2000-4000	US\$20
Costo una celda PEM	US\$4500	US\$100
Ventajas	Mayor eficiencia que los diesel	Cero contaminación
Desventajas	Costo elevado	Elevada producción de H ₂

CONCLUSIONES

La utilización de otros tipos de membranas, tanto catiónicas como aniónicas, presenta desventajas comparativas, debido al elevado costo, mientras que las membranas poliméricas Nafion 117 presentan excelentes rendimientos, con un bajo consumo específico de energía.

La generación de hidrógeno es abundante, comprobándose que en un tiempo determinado, el consumo de agua desionizada empleada en este tipo de electrólisis es muy pequeño, tal como pudo determinarse con este tipo de configuración en la que sólo se gastaron de 8 a 10 ml.

Para cualquiera de las dos celdas combustibles con y sin membrana Nafion 117, al potencial de trabajo de 3,5 V, el grado de conversión aumenta de forma exponencial, mientras que el rendimiento alcanzado es elevado al inicio del proceso, disminuyendo hasta valores cercanos al 54% para la celda que presenta la membrana Nafion 117.

La productividad es elevada al comienzo de la electrólisis, disminuyendo con el tiempo hasta valores bajos pero representativos para éste tipo de celdas, siendo mayor en todo momento cuando se trabaja con la celda combustible que contiene la membrana Nafion 117.

La energía específica consumida es elevada al inicio del proceso, pero posteriormente disminuye de forma considerable, siendo menor para la celda combustible que contiene la membrana Nafion 117 ya que la activación del electrodo es más rápida que cuando se trabaja con la celda combustible que no presenta membrana Nafion 117.

Económicamente la celda combustible es apropiada, presentando una elevada producción de hidrógeno, el cual es de difícil almacenamiento, haciendo necesario adecuaciones que pueden generar otros costos.

Artículo No. 07. No. 12, Vol. VI, Año 6, 2019. Revista de divulgación y tecnología de la Red Internacional de Investigadores de Ingeniería Industrial <REDI4>

REFERENCIAS

Bazan, J. C. and Bisang, J. M. (2004). Electrochemical Removal of Tin from Dilute Aqueous Sulfate Solutions using a Rotating Cylinder Electrode of Expanded Metal. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 pp 501-506, 2004.

Boudghene Stambouli A, Traversa E. (2002). Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 6(3): 295–304.

C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D.A. Szando, F.C. Walsh, (2006). Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources*, 160, 716.

Dong Yang Chen, Shuanjin Wang, Min Xiao, Yuezhong Meng. (2010). Sulfonated poly (fluorenyl ether ketone) membrane with embedded silica rich layer and enhanced proton selectivity for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 195, 2098.

García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V., Garacía-Antón, J., and Guñón, J. L (2005).

Electrochemical recovery of tin and palladium from the activating solutions of the electroless plating of polymers: Potentiostatic operation, *Separation and purification Technology*, pp. 183 - 191 (2005).

Liud, Case, S. (2006). Durability study of proton Exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile. *Journal of Power Sources*; 162(1):521–31.

Mandich, N. V., Li, C. C., Selman, J. R. (1997). Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating *Plating and surface Finishing*. 84 pp. 82-90.

Mejía, J.G y Acevedo, C.A. (2013). Proyección al año 2025 para el uso del hidrógeno en el sector transporte del Valle de Aburrá. *Scientia et Technica* Año XVIII, Vol. 18, No 2 pp.327- 334.

Pérez-Herranz, V., Guñón, J. L. and García-Antón, J. (1997); “*Ingeniería Electroquímica*”. Ed.

Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.

Reyes H. Tesis Doctoral UPV (2007). Título Tesis: Estudio De La Recuperación De Cromo Hexavalente Mediante Un Reactor Electroquímico De Compartimentos Separados Por Separadores Cerámicos.

Reyes H., Pérez Herranz, V. (2010). Aplicación de la Química Industrial en Reactores Electroquímicos de Compartimentos Separados. *Entre Ciencia e Ingeniería*. 9 – 20, 8.